

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-145213  
 (43)Date of publication of application : 17.06.1988

---

(51)Int.Cl. A61K 7/00  
 A61K 7/16  
 A61K 7/26  
 A61K 35/78  
 C07C 37/88  
 C07C 67/62  
 C07C 69/76

---

(21)Application number : 61-292182 (71)Applicant : KANEBO LTD  
 (22)Date of filing : 08.12.1986 (72)Inventor : KONDO MITSUO

---

## (54) PREVENTION OF CHANGE OF COLOR OF POLYPHENOL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent coloring and change in color of a system having a dissolved polyphenol containing three or more phenolic hydroxyl groups, by blending the system with a porphyrin metallic complex containing copper as a ligand metal and an organic reducing agent.

CONSTITUTION: A system wherein at least one phenolic hydroxyl group of a polyphenol (e.g. tannin) containing three or more phenolic hydroxyl groups in the molecule, which has astringing action, skin dressing action, protecting action, antimutagenicity, hemostatic action, antidental action, antioxidative action, suppressing action on sebum secretion, etc., but is extremely unstable and liable to change in color by heat and oxygen, is dissolved in water, a mixture of water and ethanol or an oily substance is blended with a porphyrin metallic complex (e.g. copper chloroporphyrin sodium) containing copper as a ligand metal and an organic reducing agent (e.g. ascorbic acid) to stabilize the polyphenol and to prevent coloring and change in color of the system without damaging the characteristics at all.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## English Translation of JP 63-145213 A

## \* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings and tables are not translated.

---

## 1. Title of the invention

a change of color prevention method of polyphenol

## 2. Claims

(1) A change of color prevention method of polyphenol including blending a porphyrin metal complex having copper and organic reducing agent as coordination metal by the end of the system that at least 1 dissolves in water, a water - ethanol mixture or an oiliness material of polyphenol having a phenolic hydroxyl group more than three in a molecule.

## 3. Detailed description of the invention

(A field of industrial application)

The present invention is related to a method to prevent a change of color of the polyphenol which it passes in the whole system that polyphenol) dissolves in polyphenol (referred to as, convenience to have a phenolic hydroxyl group more than three in a molecule, and is easy to be had by a day.

(Prior art)

It converges, and the polyphenol acts, it can be superior to Hitoshi skin operation, protection operation, antimutagen operation, hemostasis operation, detox, antioxygenation, sebum secretion restraint operation, but on the other hand it is unstable at all and is disadvantageous in that it is easy to change color by heat and oxygen.

The change of color is easy to be caused of the system that polyphenol (tannin) dissolves in particular, it is well known by changing color when, for example, green tea and apple juice are left.

(The problems that invention is going to solve)

As a result that the person of present invention studied zealously to improve the instability of polyphenol, what, besides, polyphenol is stabilized, and can prevent the coloration and change of color beforehand is found without obstructing the characteristic (operation, an effect) of polyphenol at all when coexistence succeeds

in getting a postscript porphyrin - copper complex and organic reducing agent by the end of the system that polyphenol does 溶存, it was completed with the present invention.

It is an object of this invention is to provide a method it passes, and to prevent the coloration by a day, a change of color of system (a composition) that polyphenol makes 溶存 without obstructing the characteristic (operation/working-effect) of polyphenol at all.

It is yet another object of this invention is to provide a stabilization method of polyphenol.

Of the present invention, furthermore, other objects are to provide a stabilizer composition (a change of color inhibitor composition) of polyphenol.

(Means to solve problems)

The present invention that is to say takes (coexistence is succeeded in getting) to blend a porphyrin metal complex (referred to as, convenience, porphyrin - copper complex) having copper and organic reducing agent as coordination metal by the end of the system that at least 1 dissolves in water, a water - ethanol mixture (water - ethanol mixture system) or an oiliness material and constitution to say of the polyphenol to achieve the object.

For example, for polyphenol in the present invention, each tannin extracted from gallic acid, gallic acid ester (propyl ester, isoamyl ester, octyl ester, dodecyl ester), pyrogallol, フロログリシン, catechin, エピカテキン, Gallo catechin, a catechin moth rate, Gallo catechin moth rate, エピカテキンガレート, an epigallocatechin moth rate, epigallocatechin, guru Koga Lin, professional Ann Toshi Ani gin and the polymer, flavone (for example, rutin, kelp grouper Ruse Japanese spaniel, クエルセタギン, クエルセタゲチン, ゴシペチン), ellagic acid, ペンタ -0-Galloyl glucose, tannic acid, Gallo tannin (tannin of a peony extract), gills gitane Nin (each tannin extracted from ゲンノショウコ, Mallotus japonicus, pomegranate skin, *Cornus officinalis*, 詞子等), condensation type tannin (each tannin extracted from persimmon juice, cinnamon, catechu, ground elm), fern with white-backed leaves moth ti skin of, *Quercus crispula* skin of, the nut can be given.

In addition, it is the copper complex which copper made coordination, and, for example, as for the porphyrin - copper complex, protoporphyrin, hematoporphyrin, sulfonation tetra phenyl porphyrin, chlorophyll, sulfonation phthalocyanine and a copper complex of those alkali metal salts (sodium salt, potassium salt), tetraphenyl porphyrin, a copper complex of オクタエチルポルフィリン are desirable for the center of a porphyrin frame.

These porphyrin - copper complexes are put together more than kind or two kinds, and it is used.

For example, for a more organic reducing agent, an ascorbic acid, ascorbic acid sodium, ascorbic acid potassium, erythorbic acid, erythorbic acid sodium, erythorbic acid potassium, dibutylated hydroxytoluene, butylhydroxyanisole, phytic acid, tocopherol, tocopherol オロチン acid ester, tocopherol nicotinic acid ester, hydroquinone, ノルジヒドログアヤレチン acid, ascorbic acid higher fatty acid ester (laurate, stearate, イソステアリン acid ester, palmitic acid ester), lignum vitae fat are given.

These organic reducing agent is put together more than kind or two kinds, and it is used.

For example, for the system that the polyphenol dissolves in water, a material (an ingredient) other than a postscript is the dissolution and a dispersing composition in the water which a polyphenol water solution, polyphenol dissolve.

For example, for the composition, lotions (business lotions out of, for example, transparent lotions, milkey lotion, after-shave lotion, suntan lotion, multilayered model lotion, shaking lotion, hair setting lotion, skin), cream (for example, skin cream, face cream, hand cream, hair cream, foundation), a pack agent, shampoo (hair shampoo, body shampoo), rinse (hair rinses), a hair treatment agent (for example, hair conditioner, hair treatment, hair tonic), makeup charges (for example, liquid makeup charges, pre-makeup, eyeliner, mascara), bath articles, a hair tonic, liniment (エリメント), business agent out of skin, an aerosol composition, face paint such as toothpaste agents, medical supplies are given, form of solution, a dispersion liquid state, water oil type emulsion, a multi-layer type liquid state are gelatinous, and forms such as oil type emulsion are usually done among form of paste, polyol.

But, it is not limited by the thing.

In addition, for example, for the system that the polyphenol dissolves in a water - ethanol mixture (air-fuel ratio (weight ratio) =99:1-1:99 of ethanol vs. water), a material (an ingredient) other than a postscript is the dissolution and a dispersing composition in a water - alcohol mixture (water - alcohol mixture system) which water - ethanol system solution of polyphenol, polyphenol dissolve.

For example, lotions (business lotions out of, for example, transparent lotions, milkey lotion, after-shave lotion, multilayered model lotion, shaking lotion, suntan lotion, hair setting lotion, skin), a pack agent, shampoo (hair shampoo, body shampoo), rinse (hair rinses), a hair treatment agent (for example, hair conditioner, hair treatment), makeup charges (for example, liquid makeup charges, pre-makeup, eyeliner,

mascara), bath articles, a hair tonic, business agent out of skin, liniment (リニメント), face paint such as aerosol compositions, medical supplies are nominated for the composition, oil type emulsion is gelatinous, and forms such as form of paste, a multi-layer type liquid state are usually done among form of solution, a dispersion liquid state, water - ethanol.

But, it is not limited by the thing.

Furthermore, for example, for the system that the polyphenol dissolves in an oiliness material (for example, vegetable oil, animal oil, high-quality aliphatic hydrocarbons, higher fatty acid, high-quality alcohol, ester oil, oils and fats, waxes), a material (an ingredient) other than a postscript is the dissolution and a dispersing composition in the oiliness material which an oiliness material (a liquid state, solid solution), the polyphenol which polyphenol dissolves dissolve.

Cream (for example, skin cream, face cream, hand cream, foundation, エモリエントクリーム), makeup charges (pre-makeup), hair face paint (for example, hair cream, pomade, tick), lip face paint (for example, lipstick, lip cream), an ointment, face paint such as business agents out of skin, medical supplies are nominated for the composition, it is solid, and form of paste, form of solution are gelatinous, and forms such as a dispersion liquid state, form of solid solution, a water-in-oil emulsion are usually done.

But, it is not limited by the thing.

In addition, for example, in the water which the polyphenol dissolves, a water - ethanol mixture or an oiliness material, it is water, ethanol, polyol (for example, glycerin), an oiliness material, spice, dye, a color, an interface active substance, PH regulator, a viscosity regulator, a preservative, sequestrant, an antioxidant, ultraviolet rays absorbent, a skin pick-me-up, a skin of film forming agent, a dandruff inhibitor, 保湿剤, an ointment basis, a sterilizer, the combination that or their two kinds are older than alone of aerosol jet agent, other than a porphyrin - copper complex, organic reducing agent for the dissolution and a material (an ingredient) other than the dispersing above.

Quantity of use (quantity of combination), the quantity that are that is to say dissolved in the water, water - ethanol or an oiliness material of the polyphenol in the present invention are not limited to particularly in wide ranges from the fewest required amount that can show the characteristic, an effect of polyphenol to meltability (the saturation solubility) for the solvent (water, a water - ethanol mixture or an oiliness material) at the maximum, but, with compositions such as face paint or medical supplies, there is usually for the gross weight (gross quantity

weight of a prescription ingredient) of a composition in a range of 0.001-20 percents by weight.

As for the quantity of use of a porphyrin - copper complex (quantity of combination), 0.001-100 percents by weight are preferable for 0.001-0.1 normal percents by weight, weight of polyphenol as against the gross weight of a composition.

In addition, as for the quantity of use of organic reducing agent (quantity of combination), quantity of 1/20 times - 100 times is preferable for 0.01-10 percents by weight, weight of polyphenol as against weight of a composition.

(an effect)

(1) Besides, the present invention stabilizes polyphenol by the end of the system that polyphenol makes 溶存 without obstructing the characteristic and an effect of polyphenol by means of coexistence (combination) succeeding in getting a porphyrin - copper complex and organic reducing agent, and the coloration and change of color can be prevented beforehand.

(2) Long term storage is done, and, by means of applying the process of the present invention, the coloration by polyphenol and a change of color are hard to be caused. Besides,

Good face paint and medical supplies such as effects a convergence effect as opposed to skin, Hitoshi skin effect, prevention of roughness and curative effect, a hemostasis effect, a sebum secretion chilling effect, a protection effect, an antimutagen effect, protection of a hair and a restoration effect, rough weather of lips, a crack I prevention effect, the skin which inflammation (a sunburn, a burn, a rash) produced are done normally, and to treat can be got.

(an example)

Now, an example is described.

W/t part is meant with an example part.

△ E shown in an example uses a quartz cell (cell length 10m) in a color-fixer plan (1,001 DP type made in Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.) with a thing showing a color-fixer, and it is measured, and it is calculated than an expression (1) by L, a, b value.

An NBS unit is applied to a unit of a color-fixer, it is preferable, and this copes with a sense-colored difference, and high utility is recognized.

△ L, △ a, △ b expresses preparation time and a difference of measurement numerical value at the time of 45 degrees Celsius save respectively.

△ E and relations of a sense turn of mind change by the naked eye are streets of table 1.

In addition, a change of a color is big, and is oxidized, and there is not the coloration, and the polyphenol changes color by means of a heat history so that a value of  $\Delta E$  (a color-fixer) is big, an unstable thing is shown.

The stypticity was evaluated by means of sensuality with ten specialized examiners among characteristics of face paint shown in an example.

Even more particularly, as for the sustained-release evaluation of a makeup effect at a face of this makeup face paint, ten specialized examiners apply face paint of the present invention to only the right odd number face after washing face, it was poured, and makeup charges were put for all faces, and a makeup effect of a face of right and left after two hours was observed.

It appears by means of this effect tightens skin by means of protein cohesion operation of polyphenol, and excessive sebum secretion being restrained.

Even more particularly, a state of healing of roughness of use front and back was examined by means of ten examiners similarly specialized in Hitoshi skin about a protection effect.

In addition, a specialized examiner of this case selected a chappy skin-related person, and it was tested.

Each effect expressed in an average mark of the next evaluation mark.

'Very preferable' ... 5 points,

'Preferable' ... 4 points,

... 3 points 'normal,'

'Bad' ... 2 points,

'Very bad' ... 1 points.

#### Example 1

Fruit of an astringent persimmon (*Diospyros Kaki Thunb*) is assumed a small fragment, it is compressed, and fruit juice is gathered, a solid was removed by filtration, and persimmon juice was got.

Ethanol of an appropriate amount is added in persimmon juice.

It makes the column which diamond ion HP20 (a product made in Mitsubishi Kasei Corp.) 1,000l of a complex adsorbent were filled with adsorb contact at persimmon juice 1,000kg that contained this ethanol, after having washed with water at refinement water 2,000l in this column, it makes hydrous ethanol 2,000l are used, and elute.

Next, after having concentrated this eluate under decompression, lyophilization was done, and 80kg got condensation type persimmon tannin (a polymer of professional Ann Toshi Ani Jin line) to belong to the polyphenol.

In addition, this the condensation type persimmon tannin was used in example 1 of

a postscript and example 2.

#### Example 2

Room temperature extracts dry root powder 1kg of commercial ground elm at water - acetone (1:1) 混液 3l, and 濾取 is done, and concentration desiccation is done in an under vacuum.

This extract 50g are dissolved in ethanol 200ml, it makes the column which セフアデックス LH-20 (1.5l) was filled with is come in contact with, and adsorb, it is washed at ethanol 10l, 70% acetone was used, and it was eluted, and the image min. was frozen, and it dried, and ground elm tannin 10g were got.

This ground elm tannin was used with example 4 of a postscript.

#### Example 3

Concentration desiccation assumes dry leaf 1kg in an under vacuum after dipping extraction at ethanol - water (1:1) 混液 5l on an end of ゲンノショウコ, and rough extract 250g are got.

This extract is dissolved in water 1l, ethyl ether 1l may be added into this, and a shaking is done, the ethyl ether layer is removed.

After having repeated these three times of operation, ethyl acetate 0.3l are added into the left water layer, a shaking is done well, and it is extracted.

After having repeated these three times of operation, put extract together, and vacuum concentration desiccation was done just at room temperature, and a ゲンノショウコ extract was got.

This extract 15g are referred to drop-wise countercurrent distribution chromatography, chloroform - methanol - water (45:50:21) 混液 is used, it unfolds by a drop method.

An image min. of 0.3l - 0.4l is sampled, it is concentrated at under vacuum, 40 degrees Celsius, 濾取 does deposition precipitated than water, yellow powder-shaped geraniin (the polyphenol) 1.0g were got.

This ゲライニン was used with example 6, 7 of a postscript.

#### Example 1

(An astringent)

##### (1) Prescription

Ingredient ③, ④ is dissolved in ⑧ of an ingredient shown in table 2, ingredient ⑤～⑦ is dissolved carelessly.

It was added, and the thing which dissolved ② in ingredient ① was mixed uniformly last, and an astringent of the present invention was got.

Furthermore, the others which did not use ⑥ of ⑥ of an ingredient or ③, or an

ingredient and ③ got each astringent of comparative example 1-3 with the above similarly.

Next, stability (change of color characteristics) of these astringents, stypticity, the durability of a makeup makeup effect (referred to as, makeup rice cake in convenience) were examined.

As a result,

(a) Since stability was extremely good, too an astringent with the present invention had a very smaller color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 32nd with 1.05 than a preparation and there was not a change of color substantially sensuously either.

In addition, an evaluation mark of the stypticity was 5.0 points, and an evaluation mark of a makeup rice cake effect was 4.8 points, and both effects were extremely good.

(b) A color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 32nd is 32.5, and it is great (remarkably), and an astringent of comparative example 1 changes color than a preparation very greatly and sensuously, the change of color prevention effect by combination of copper chlorophyll sodium (a porphyrin - copper complex) was not recognized at all.

In addition, an evaluation mark of the stypticity was 4.2 points, and the evaluation mark of a makeup rice cake effect was 4.0 points.

(c) A color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 32nd is 6.35, and, as for the stypticity toilet water of comparative example 2, possible accomplishment changes color than a preparation greatly and sensuously, a change of color prevention effect by combination of erythorbic acid (organic reducing agent) is extremely low, and there is not utility.

In addition, an evaluation mark of the stypticity was 4.8 points, and the evaluation mark of a makeup rice cake effect was 4.2 points.

(d) A color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 32nd is 32.4, and it is remarkable extremely greatly and sensuously, and stypticity toilet water of comparative example 3 changes color than a preparation, as for the contained condensation type persimmon tannin, it is extremely clear in solution system to be easy to change color.

In addition,

An evaluation mark of the stypticity was 4.3 points, and the evaluation mark of a makeup rice cake effect was 4.0 points.

(e) Because combination combination (coexistence) succeeds in getting erythorbic acid (organic reducing agent) and copper chlorophyll sodium (a porphyrin - copper complex), as is apparent from these results, a change of color of condensation type persimmon tannin (polyphenol) can be prevented.

Besides, improvement tends to be rather succeeded in getting without obstructing a characteristic of condensation type persimmon tannin, an effect.

#### Example 2

(A business lotion out of skin)

The others which used 79.48 parts refinement water were performed same as the present invention of example 1 without using ethanol and two edetic acid sodium, and skin outside business lotion of the present invention was prepared.

Save stability was extremely good, too the color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 40th was very smaller with 1.07 than a preparation of this lotion and and there was not a change of color sensuously either.

Thus, even a water system is extremely high in a change of color prevention effect by combination of erythorbic acid and copper chlorophyll sodium.

#### Comparative example 4

(A business lotion out of skin)

The others which used 99.68 parts refinement water were performed same as the present invention of example 1 without using ethanol and two edetic acid sodium and erythorbic acid, and skin outside business lotion of comparison was prepared.

It was remarkable, and the color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 40th changed color with 35.5 than a preparation of this lotion sensuously very greatly.

As thus described the change of color prevention effect by copper chlorofin sodium was not accepted in a water system at all either.

#### Comparative example 5

(A business lotion out of skin)

The others which used 99.68 parts refinement water were performed same as the present invention of example 1 without using ethanol and edetic acid sodium and copper chlorophyll sodium, and skin outside business lotion of comparison was prepared.

As for the color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 40th, possible accomplishment changes color with 7.12 than a preparation of this lotion sensuously greatly, a change of color prevention effect by erythorbic acid is extremely low.

#### Comparative example 6

(A business lotion out of skin)

The others which used 99.79 parts water were performed same as the present invention of example 1 without using ethanol and two edetic acid sodium and erythorbic acid and copper chlorophyll sodium, and skin outside business lotion of comparison was prepared.

It was remarkable, and the color-fixer ( $\Delta E$ ) value after 40th changed color with

35.2 than a preparation of this lotion sensuously extremely greatly.

As thus described condensation type persimmon tannin is easy to change color remarkably in the water.

### Example 3

(Cream)

(1) Prescription (a department)

- ① hoe orchid 25.0
- ② cetylalcohol 3.0
- ③ bird-2-ethyl hexanoic acid glycerin 5.0
- ④ pro-oil model monostearic acid glycerin 2.0
- ⑤ stearic acid 0.5
- ⑥ xanthan gum 0.1
- ⑦ N-StareLil-L-sodium glutamate 0.7
- ⑧ paraoxy benzoic acid methyl 0.2
- ⑨ edetic acid two sodium 0.1
- ⑩ sodium citrate 0.1
- ⑪ copper chlorophyll sodium 0.005
- ⑫ L-ascorbic acid 0.1
- ⑬ catechin (chemical reagent) 0.1
- ⑭ spice 0.1
- ⑮ refinement water 63.0

(2) A manufacturing process

Ingredient ①~⑤ is dissolved with about 80 degrees Celsius uniformly (solution 1).

Water-soluble ingredient ⑥~⑨ and one copy of ⑮ of the ingredient are dissolved with about 80 degrees Celsius uniformly (solution 2).

⑩~⑬ is dissolved in ingredient ⑮ at normal temperature uniformly (solution 3).

Next, while stirring solution 1 with a homomixer, after solution 2 was added, and having emulsified, it cools off.

In addition, ingredient ⑭ was added at 70 degrees Celsius of the cooling process, and 降温後, solution 3 were added to 30 degrees Celsius, and a churn was stopped.

When it was filled with a glass container by cream of the provided present invention, and it was saved at 40 degrees Celsius for 30 days, there was not a sense turn of mind change substantially, and good stability was had.

Even more particularly, the evaluation mark (an average mark) of Hitoshi skin / protection operation got a good result with 4.6 when it was taken continuously with

ten chappy skin-related specialized examiners for two weeks, and it was tested.

In addition, as a result of 0.05g were applied to a lip as lip cream for the winter season, and having taken cream of the present invention continuously for two weeks, all the specialized examiners can peel skin of a lip from eyes on 2-4 day, a protection effect for the lip was confirmed, too symptoms such as crazing reduced or and it was healed.

#### Comparative example 7

##### (Cream)

The others which used 63.1 parts refinement water performed same as the present invention of example 3 without using a L- ascorbic acid, and cream of comparison was prepared.

When this cream was stored at 40 degrees Celsius 30 days, a sense turn of mind change (a change of color) was remarkable, and that a change of color prevention effect was not had was confirmed by copper chlorophyll sodium.

#### Comparative example 8

##### (Cream)

The others which did not use copper chlorophyll sodium performed same as the present invention of example 3, and cream of comparison was prepared.

When this cream is stored at 40 degrees Celsius 30 days, possible accomplishment changes color, as for the change of color prevention effect by a L-ascorbic acid, an extremely low thing was confirmed.

#### Example 4

##### (Toothpaste agent)

###### (1) Prescription (a department)

- ① the second calcium phosphate a type of radical apparition 45.0
- ② sodium carboxymethylcellulose 0.5
- ③ カラギーナン 0.5
- ④ glycerin 10.0
- ⑤ sorbitol 10.0
- ⑥ ラウリル sodium sulphate 1.5
- ⑦ saccharin sodium 0.2
- ⑧ place elm tannin 0.5
- ⑨ copper chlorophyll sodium 0.01
- ⑩ L-ascorbic acid sodium 0.5
- ⑪ refinement water 31.2

(2) A manufacturing process

Ingredient ①～⑦ and one copy of ⑪ are mixed uniformly, and it disperses. Then, it was added, and the thing which dissolved ingredient ⑧～⑩ in copies in stock of ingredient ⑪ uniformly was mixed uniformly, and toothpaste agent of the present invention was got.

When it was filled with a laminating tube by toothpaste of the provided present invention, and it was saved at 40 degrees Celsius for 60 days, there was not a sense turn of mind change substantially, and good stability was had.

#### Example 5

(Hair treatment shampoo)

##### (1) Prescription (a department)

- ① lauryl sulfonic acid triethanolamine salt (40% water solution) 25.0
- ② lauric acid diethanolamides 5.0
- ③ propylene glycol 10.0
- ④ ethanol 4.0
- ⑤ dibutyl hydroxytoluene 0.01
- ⑥ phthalocyanine four sulfonic acid copper four sodium 0.01
- ⑦ erythorbic acid 0.1
- ⑧ tannic acid (the side of bureau) 0.5
- ⑨ sodium citrate 0.12
- ⑩ refinement water 55.26

##### (2) A manufacturing process

The thing which ingredient ⑥～⑩ was mixed after the mixture dissolution uniformly uniformly, and was dissolved was added, and ingredient ①～⑤ was mixed uniformly, and hair treatment shampoo of the present invention was got.

It is filled with a propylene container by hair treatment shampoo of the provided present invention, when it was saved at 40 degrees Celsius for 60 days, there was not a sense turn of mind change with  $\Delta E = 1.32$  substantially, and it was stability.

#### Example 6

(An after-shave lotion)

##### (1) Prescription

(A department)

- ① ethanol 65
- ② ゲライニン 0.2
- ③ copper chlorophyll sodium 0.002
- ④ erythorbic acid sodium 0.2
- ⑤ dipropylene glycol 1.0

⑥ spice 0.05

⑦ refinement water 32.8

(2) A manufacturing process

The thing which copies in stock of ingredient ④, ⑤ and ⑦ are mixed after the mixture dissolution uniformly uniformly, and one part of ingredient ①~③ and ⑥ and ⑦ was dissolved in is added, it was mixed uniformly, and an after-shave lotion of the present invention was got after filtering at -5 degrees Celsius.

When it was filled with a glass container by an after-shave lotion of the provided present invention, and it was saved at 45 degrees Celsius for 32 days, there was not a sense turn of mind change with  $\Delta E = 1.20$  substantially, and it was stability.

Even more particularly, five male specialized examiners use a razor, and, after a shaver, result using an after-shave lotion of the present invention, all five specialized examiners recognize Hitoshi skin effect of skin after a shaver, bleeding of a cut produced to 4 soon stopped immediately.

Example 7

(An ointment)

(1) Prescription (a department)

① refinement lanoline 5.0

② サラシミツロウ 5.0

③ white vaseline 89.8

④ dl- $\alpha$ -tocopherol 0.1

⑤ copper chlorophyll 0.004

⑥ geraniin 0.1

(2) A manufacturing process

It makes one part of ingredient ① dissolve ingredient ④~⑥ uniformly (A).

After copies in stock of ingredient ①, ingredient ②, ③ were warmed carelessly, and it was dissolved, and having mixed with enough, A was mixed right before cooling was begun, and it hardened, and an ointment of the present invention was got.

When it was saved at 30 degrees Celsius all over the ointment key point for 60 days, it was rare, and, as for the ointment of the provided present invention, a sense turn of mind change had good stability.

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-145213

⑫ Int.Cl.<sup>4</sup>

A 61 K	7/00
	7/16
	7/26
	35/78
C 07 C	37/88
	67/62
	69/76

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月17日

7306-4C
6971-4C
6971-4C
8413-4C
7457-4H
6917-4H
Z-6917-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ポリフェノールの変色防止方法

⑮ 特願 昭61-292182

⑯ 出願 昭61(1986)12月8日

⑰ 発明者 近藤 光男 神奈川県小田原市中里188番地の6

⑱ 出願人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

## 明細書

## 1. 発明の名称

ポリフェノールの変色防止方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 分子内にフェノール性水酸基を8個以上有するポリフェノールの少なくとも一つが水、水-エタノール混合物または油性物質に溶解している系中に、配位金属として銅を有するポルフィリン金属錯体と有機還元剤とを配合することを特徴とする、ポリフェノールの変色防止方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、分子内にフェノール性水酸基を8個以上有するポリフェノール(以下、便宜上ポリフェノールという)が溶解している系中において、経日により起りやすいポリフェノールの変色を防止する方法に関する。

## (従来の技術)

前記のポリフェノールは、収斂作用、鎮肌作用、

保護作用、抗変異原作用、止血作用、解毒作用、抗酸化作用、皮脂分泌抑制作用等に優れている反面、非常に不安定で熱や酸素によって、変色しやすい難点がある。

その変色は、ポリフェノール(タンニン)が溶解している系中で特に起りやすく、例えば緑茶やりんごジュースを放置すると変色することからもよく知られている。

## (発明が解決しようとする問題点)

本発明者は、ポリフェノールの前記不安定性を改善するために鋭意研究した結果、ポリフェノールが溶解している系中に後記ポルフィリン-銅錯体と有機還元剤とを共存せしめる場合は、ポリフェノールの前記特性(作用、効果)を何等阻害することなく、しかもポリフェノールを安定化して前記の着色や変色を未然に防止し得ることを見出し、本発明を完成した。

本発明の目的は、ポリフェノールの前記特性(作用効果)を何等阻害することなく、ポリフェノールが溶解している系(組成物)の経日による

着色、変色を防止する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリフェノールの安定化方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、ポリフェノールの安定化剤組成物(変色防止剤組成物)を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

即ち、本発明は上記の目的を達成するために、前記のポリフェノールの少なくとも一つが水、水-エタノール混合物(水-エタノール混合系)または油性物質に溶解している系中に、配位金属として銅を有するポルフィリン金属錯体(以下、便宜上ポルフィリン-銅錯体という)と有機還元剤とを配合する(共存せしめる)という構成をとる。

本発明におけるポリフェノールとしては、例えば、没食子酸、没食子酸エステル(プロピルエステル、イソアミルエステル、オクチルエステル、ドデシルエステル等)、ピロガロール、フロログリシン、カテキン、エピカテキン、ガロカテキン、カテキンガレート、ガロカテキンガレート、エビ

エチルポルフィリンの銅錯体等が好ましい。これらのポルフィリン-銅錯体は、一種または二種以上組合せて使用される。

更に前記の有機還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸カリウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、エリソルビン酸カリウム、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、フィチン酸、トコフェロール、トコフェロールオロチ酸エステル、トコフェロールニコチン酸エステル、ハイドロキノン、ノルジヒドログアヤレチン酸、アスコルビン酸高級脂肪酸エステル(ラウリン酸エステル、ステアリン酸エステル、イソステアリン酸エステル、パルミチン酸エステル等)、グアヤク脂等が挙げられる。これらの有機還元剤は、一種または二種以上組合せて使用される。

前記のポリフェノールが水に溶解している系としては、例えば、ポリフェノール水溶液、ポリフェノールが溶解している水の中に後記の他の物質

カテキンガレート、エピガロカテキンガレート、エピガロカテキン、グルコガリン、プロアントシアニジン及びそのポリマー、フラボン類(例えはルチン、クエルセチン、クエルセタギン、クエルセタゲチン、ゴシベチン等)、エラグ酸、ベンタ-0-ガロイルグルコース、タンニン酸、ガロタニン(シャクヤク抽出物のタンニン)、エラジタンニン(ゲンノショウコ、アカメガシワ、ザクロ皮、サンシュユ、柿子等から抽出した各タンニン)、縮合型タンニン(柿波、桂皮、阿仙葉、地検等から抽出した各タンニン)、ウラジロガシ皮、ミズナラ皮、同堅果等から抽出した各タンニン等を挙げることができる。

また前記のポルフィリン-銅錯体は、ポルフィリン骨格の中心に銅が配位した銅錯体であって、例えはプロトポルフィリン、ヘマトポルフィリン、スルホン化テトラフェニルポルフィリン、クロロフィリン、スルホン化フタロシアニンおよびそれらのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩)の銅錯体、テトラフェニルポルフィリン、オクタ

(成分)が溶解および/または分散している組成物である。その組成物としては、例えはローション類(例えは、透明ローション類、ミルキーローション、アフターシェーブローション、サンタンローション、多層型ローション、振盪ローション剤、頭髪セットローション、皮膚外用ローション剤等)、クリーム類(例えは、スキンクリーム、フェースクリーム、ハンドクリーム、ヘアーカリーム、ファンデーションクリーム等)、パック剤、シャンプー類(ヘアーキャンプー、ボディーシャンプー等)、リンス類(ヘアーリンス等)、毛髪処理剤(例えは、ヘアーコンディショナー、ヘアートリートメント、ヘアートニック等)、メイクアップ料(例えは、液体メイクアップ料、メイクアップベース、アイライナー、マスカラ等)、入浴剤、養毛剤、擦剤(エリメント)、皮膚外用剤、エアゾール組成物、歯磨剤等の化粧料、医薬品等が挙げられ、通常、溶液状、分散液状、水中油型エマルジョン、多層型液状、ゲル状、ペースト状、多価アルコール中油型エマルジョン等の形態をな

している。但し、上記のものに限定されない。

また、前記のポリフェノールが水-エタノール混合物（水対エタノールの混合比（重量比）=99:1～1:99）に溶解している系としては、例えば、ポリフェノールの水-エタノール系溶液、ポリフェノールが溶解している水-アルコール混合物（水-アルコール混合系）の中に後記の他の物質（成分）が溶解および/または分散している組成物である。

その組成物としては、例えば、ローション類（例えば透明ローション類、ミルキーローション、アフターシェーブローション、多層型ローション、保湿ローション、サンタンローション、頭髪セラトローション、皮膚外用ローション剤等）、パック剤、シャンプー類（ヘアーシャンプー、ボディーシャンプー等）、リンス類（ヘアーリンス等）、毛髪処理剤（例えば、ヘアーコンディショナー、ヘアートリートメント等）、マイクアップ料（例えば液体マイクアップ料、マイクアップベース、アイライナー、マスカラ等）、入浴剤、養毛剤、

医薬品等が挙げられ、通常、固体状、ペースト状、溶液状、ゲル状、分散液状、固溶体状、油中水型エマルジョン等の形態をなしている。但し、上記のものに限定されない。

尚、前記のポリフェノールが溶解している水、水-エタノール混合物または油性物質の中に、溶解および/または分散している前記の他の物質（成分）としては、ポルフィリン-銅錯体、有機還元剤の他に、例えば、水、エタノール、多価アルコール（例えばグリセリン等）、油性物質、香料、染料、顔料、界面活性物質、pH調整剤、粘度調整剤、防腐剤、金属イオン封鎖剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、皮膚栄養剤、皮膜形成剤、フケ防止剤、保湿剤、軟膏基剤、殺菌剤、エアゾール噴射剤、の単独またはそれらの二種以上の組合せである。

本発明における前記ポリフェノールの使用量（配合量）、即ち前記の水、水-エタノールまたは油性物質に溶解している量は、ポリフェノールの前記特性、効果を発揮し得る最少必要量から、

皮膚外用剤、塗剤（リニメント）、エアゾール組成物等の化粧料、医薬品等が挙げられ、通常、溶液状、分散液状、水-エタノール中油型エマルジョン、ゲル状、ペースト状、多層型液状等の形態をなしている。但し、上記のものに限定されない。

更に、前記のポリフェノールが油性物質（例えば、植物油、動物油、高級脂肪族炭化水素類、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル油類、油脂類、ワックス類）に溶解している系としては、例えば、ポリフェノールが溶解している油性物質（液状、固溶体等）、ポリフェノールが溶解している油性物質の中に後記の他の物質（成分）が溶解および/または分散している組成物である。その組成物としては、クリーム類（例えば、スキンクリーム、フェースクリーム、ハンドクリーム、ファンデーションクリーム、エモリエントクリーム等）、マイクアップ料（マイクアップベース等）、頭髪化粧料（例えば、ヘアクリーム、ボマード、チック等）、リップ化粧料（例えば、口紅、リップクリーム等）、軟膏剤、皮膚外用剤等の化粧料。

前記溶媒（水、水-エタノール混合物または油性物質）に対する最大溶解量（飽和溶解度）までの広い範囲内にあって、特に限定されるものではないが、化粧料や医薬品等の組成物では、通常組成物の重量（处方成分の全重量）に対して0.001～20重量%の範囲内である。

ポルフィリン-銅錯体の使用量（配合量）は、組成物の重量に対して、通常0.001～0.1重量%，ポリフェノールの重量に対して0.001～100重量%が好ましい。

また、有機還元剤の使用量（配合量）は、組成物の重量に対して0.01～10重量%，ポリフェノールの重量に対して1/20倍～100倍量が好ましい。

#### （効果）

(1) 本発明は、ポリフェノールが溶解している系中に、ポルフィリン-銅錯体と有機還元剤とを共存（配合）せしめることによって、ポリフェノールの前記特性、および効果を組合することなく、しかもポリフェノールを安定化して、前

記の着色や変色を未然に防止し得る。

(2) 本発明の方法を適用することによって、長期保存してもポリフェノールによる着色や変色を起こし難い。しかも皮膚に対する収斂効果、整肌効果、肌荒れ防止および治療効果、止血効果、皮脂分泌抑制効果、保護効果、抗炎効果、毛髪の保護および修復効果、口唇の荒れ、ひびわれ防止効果、炎症(日焼け、熱傷、湿疹等)の生じた皮膚を正常にし治療する効果等の良好な化粧料や医薬品を得ることができる。

(実施例)

以下、実施例について説明する。実施例に示す部とは重慶部を意味する。実施例に示したΔEは色差を示すもので色差計(日本電色工業㈱製1001 DP型)で石英セル(セル長10m)を用いて測定しし、a, b値から(1)式より計算される。色差の単位にはNBS単位を用い、これは、感覚的な色の差と良く対応し高い実用性が認められている。

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (1)$$

の化粧料を右半顔だけに塗布し、ついで全顔面にメイクアップ料を施し2時間後の左右の顔の化粧効果を観察した。この効果はポリフェノールのタンパク凝集作用によって皮膚をひきしめ過剰の皮脂分泌が抑制されることによってあらわれる。さらに整肌・保護効果についても同様に専門検査員10人によって使用前後の肌荒れの治療の状態をしらべた。

尚、この場合の専門検査員は荒れ肌性の者を選択しテストした。

それぞれの効果は次の評価点数の平均点で表わした。

「非常に良い」…5点、 「良い」…4点、

「普通」…3点、 「わるい」…2点、

「非常にわるい」…1点。

参考例1

洪柿(Diospyros Kaki Thunb.)の果実を小細片とし、圧搾して果汁を採取し、沪過により固形分を除去して柿液を得た。柿液に適量のエタノールを添加する。このエタノールを含有した柿液

ΔL, Δa, Δbはそれぞれ、調製時と45°C保存時の測定数値の差をあらわす。

ΔEと肉眼による感覚的な色相変化の関係は第1表のとおりである。

第1表

ΔE(NBS単位)	感覚的な色相変化	変色防止効果
0 ~ 1.5	実質的に変化がない	極めて高い
1.5 ~ 8.0	微妙に変化がある	高い
8.0 ~ 8.0	目だつ変化がある	低い
8.0 ~ 12.0	大いに変化がある	極めて低い
12.0 以上	多大に変化がある	実質的に無い

尚、ΔE(色差)の値が大きい程、色の変化が大きく、当該ポリフェノールが酸化されたり、熱履歴によって着色ないし変色し、不安定であることを示している。

実施例に示した化粧料の特性のうち収斂性は専門検査員10人で官能によって評価した。さらにこのメイクアップ化粧料の顔面での化粧効果の持続性の評価は専門検査員10名が洗顔後、本発明

1000kgを、合成吸着剤のダイヤイオンHP20(三菱化成工業㈱製)1000lを充填したカラムに接触吸着させ、このカラムを精製水2000lで水洗した後、含水エタノール2000lを用いて溶出させる。次にこの溶出液を減圧下で濃縮した後、凍結乾燥して、前記のポリフェノールに属する総合型柿タンニン(プロアントシアニジン系のポリマー)を80kg得た。

尚、この総合型柿タンニンは、後記の実施例1および実施例2で使用した。

参考例2

市販地検の乾燥根粉末1kgを水-アセトン(1:1)混液3lで室温抽出し沪取し減圧下に濃縮乾燥する。この抽出物50gをエタノール200mlに溶解し、セファデックスLH-20(1.5l)を充填したカラムに接触吸着させ、エタノール10lで洗浄し、70%アセトンを用いて溶出しその画分を凍結乾燥し地検タンニン10gを得た。この地検タンニンは後記の実施例4で使用した。

## 参考例 3

ゲンノシ・ウコ末乾燥葉 1 kg をエタノール-水 (1:1) 混液 5 l で浸漬抽出後、減圧下で濃縮乾固し粗抽出物 250 g を得る。この抽出物を水 1 l に溶解し、これにエチルエーテル 1 l を加えてよく振盪し、エチルエーテル層を除去する。この操作を 8 回繰り返した後、残った水層に酢酸エチル 0.8 l を加え、よく振盪して抽出する。この操作を 8 回繰り返した後、抽出液を合わせ、ついで常温で減圧濃縮乾固しゲンノシ・ウコ抽出物を得た。

この抽出物 15 g を液滴向流分配クロマトグラフィに付し、クロロホルム-メタノール-水 (45:50:21) 混液を用い、下降法により展開する。0.8 l ~ 0.4 l の画分を捕集し、減圧下、40 °C で濃縮し、水より析出した沈殿を沪取し、黄色粉末状のゲラニイン (前記のポリフェノール) 1.0 g を得た。このゲラニインは後記の実施例 6, 7 で使用した。

## 実施例 1 (収斂化粧水)

第 2 表に示す成分の⑥に成分③, ④を溶解し、ついで成分⑤~⑦を溶解する。最後に成分①に②を溶解したものを加え均一に混合して本発明の収斂化粧水を得た。

更に成分の⑥または③、あるいは成分の④および⑤を使用しない他は、上記と同様にして、比較例 1 ~ 8 の各収斂化粧水を得た。

次に、これらの収斂化粧水の安定性 (変色性)、収斂性、メイクアップ化粧効果の持続性 (以下、便宜上化粧もちといふ) をしらべた。その結果、(a) 本発明による収斂化粧水は、調製より 82 日後の色差 (ΔE) 値が 1.05 で非常に小さく、かつ感覚的にも実質的に変色がなく、保存安定性も極めて良好であった。またその収斂性の評価点数は 5.0 点で、化粧もち効果の評価点数は 4.8 点であって、何れの効果も極めて良好であった。

(b) 比較例 1 の収斂化粧水は、調製より 82 日後の色差 (ΔE) 値が 3.25 で非常に大きくかつ感覚的にも多大に (著しく) 変色しており、調

処方 成 分	区 分	第 2 表			第 3 表		
		本発明	比較例 1	比較例 2	比較例 3	本発明	比較例 1
① エタノール		1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	0.1
② 総合型柿タンニン		0.1	0.1	0.1	0.1	—	—
③ 総クロロフィリンナトリウム		0.005	0.005	—	—	0.08	0.04
④ クエン酸ナトリウム		0.12	0.08	0.12	—	—	—
⑤ クエン酸		—	0.04	—	0.1	—	—
⑥ エリソルビン酸		0.1	—	—	0.1	0.1	0.1
⑦ エデト酸ナトリウム		0.1	0.1	0.1	0.1	—	—
⑧ 調製水		89.58	89.68	89.68	89.68	89.68	89.68
調製した収斂化粧水の PH		5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1

クロロフィリンナトリウム (ポルフィリン-緑錠体) の配合による変色防止効果は全く認められなかった。またその収斂性の評価点数は 4.2 点で、化粧もち効果の評価点数は 4.0 点であった。

(a) 比較例 2 の収斂性化粧水は、調製より 82 日後の色差 (ΔE) 値が 6.85 で大きく、かつ感覚的にも可成り変色しており、エリソルビン酸 (有機還元剤) の配合による変色防止効果が極めて低く、実用性が無い。またその収斂性の評価点数は 4.8 点で、化粧もち効果の評価点数は 4.2 点であった。

(b) 比較例 3 の収斂性化粧水は、調製より 82 日後の色差 (ΔE) 値が 8.24 で極めて大きく、かつ感覚的にも著しく変色しており、含有している総合型柿タンニンは溶液系においても極めて変色しやすいことが明白である。尚、その収斂性の評価点数は 4.8 点で、化粧もち効果の評価点数は 4.0 点であった。

これらの結果から明らかのように、エリソル

ビン酸(有機還元剤)と銅クロロフィリンナトリウム(ポルフィリン-銅錯体)とを、併用配合(共存)せしめることによって、縮合型柿タンニン(ポリフェノール)の変色を防止することができる。しかも縮合型柿タンニンの特性、効果を阻害することなく、むしろ向上せしめる傾向がある。

## 実施例2(皮膚外用ローション剤)

エタノールとエデト酸二ナトリウムを使用せず、精製水を7.9.4.8部使用する他は、前記の実施例1の本発明と同様に行なって、本発明の皮膚外用ローション剤を調製した。このローション剤の調製より40日後の前記色差(ΔE)値は1.07で非常に小さく、かつ感覚的にも変色がなく、保存安定性も極めて良好であった。このように、水系でもエリソルビン酸と銅クロロフィリンナトリウムの併用による変色防止効果は極めて高い。

## 比較例4(皮膚外用ローション剤)

エタノールとエデト酸二ナトリウムとエリソルビン酸を使用せず、精製水を9.9.6.8部使用する

と同様に行なって、比較の皮膚外用ローション剤を調製した。このローション剤の、調製より40日後の前記色差(ΔE)値は3.5.2で極めて大きく、感覚的にも著しく変色していた。このように縮合型柿タンニンは水中においても著しく変色しやすい。

## 実施例8(クリーム)

## (1) 処方

	(部)
①スクワラン	2.5.0
②セチルアルコール	8.0
③トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリン	5.0
④親油型モノステアリン酸グリセリン	2.0
⑤ステアリン酸	0.5
⑥キサンタンガム	0.1
⑦N-ステアリル-エーグルタミン酸ナトリウム	0.7
⑧バラオキシ安息香酸メチル	0.2
⑨エデト酸二ナトリウム	0.1
⑩クエン酸ナトリウム	0.1
⑪銅クロロフィリンナトリウム	0.005
⑫レーアスコルビン酸	0.1

他は、前記の実施例1の本発明と同様に行なって、比較の皮膚外用ローション剤を調製した。このローション剤の、調製より40日後の前記色差(ΔE)値は3.5.5で非常に大きく、感覚的にも著しく変色していた。このように水系でも銅クロロフィリンナトリウムによる変色防止効果は全く認められなかった。

## 比較例5(皮膚外用ローション剤)

エタノールとエデト酸二ナトリウムと銅クロロフィリンナトリウムを使用せず、精製水を9.9.6.8部使用する他は、実施例1の本発明と同様に行なって、比較の皮膚外用ローション剤を調製した。このローション剤の、調製より40日後の前記色差(ΔE)値は7.1.2で大きく、感覚的にも可成り変色しており、エリソルビン酸による変色防止効果は極めて低い。

## 比較例6(皮膚外用ローション剤)

エタノールとエデト酸二ナトリウムとエリソルビン酸と銅クロロフィリンナトリウムを使用せず、水を9.9.7.9部使用する他は、実施例1の本発明

⑬カテキン(試葉)	0.1
⑭香料	0.1
⑮精製水	6.3.0.

## (2) 製造法

上記成分①～⑤を約80°Cにて均一に溶解する(溶液1)。上記成分の水溶性成分⑥～⑩および⑪の一部を約80°Cにて均一に溶解する(溶液2)。上記成分⑫～⑯を常温にて均一に溶解する(溶液3)。次に溶液1をホモミキサーで搅拌しながら、溶液2を添加し乳化した後、冷却する。なお、その冷却過程の70°Cで成分⑭を添加し30°Cまで降温後、溶液3を添加し搅拌を停止した。

得られた本発明のクリームはガラス容器に充填し40°Cで30日間保存した場合でも感覚的な色相変化が実質的になく良好な安定性を有していた。

さらに荒れ肌性の専門検査員10名にて2週間、通用テストを行なったところ、盤肌・保護作用の評価点数(平均点)は4.6で良好な結果を得た。

また、本発明のクリームを冬期にリップクリー

ムとして唇に0.05%塗布し2週間、運用した結果、専門検査員全員が2~4日目から唇の皮むけ、ひび割れなどの症状が軽減もしくは治癒しその唇に対する保護効果も確認された。

#### 比較例7(クリーム)

レーアスコルビン酸を使用せず、精製水を68.1部使用する他は、実施例8の本発明と同様に行って、比較のクリームを開製した。このクリームを40°Cで80日間保存すると、感覚的な色相変化(変色)が著しく、銅クロロフィリンナトリウムには変色防止効果を有しないことが確認された。

#### 比較例8(クリーム)

銅クロロフィリンナトリウムを使用しない他は、実施例8の本発明と同様に行って、比較のクリームを開製した。このクリームを40°Cで80日間保存すると可成り変色し、レーアスコルビン酸による変色防止効果は極めて低いことが確認された。

#### 実施例4(練歯磨剤)

##### (1) 処方

#### 実施例5(ヘアトリートメントシャンプー)

##### (1) 処方

	(部)
① ラウリル硫酸トリエタノールアミン塩 (40%水溶液)	2 5.0
② ラウリン酸ジエタノールアミド	5.0
③ プロピレングリコール	1 0.0
④ エタノール	4.0
⑤ ジブチルヒドロキシトルエン	0.01
⑥ フタロシアニン四スルホン酸銅四ナトリウム	0.01
⑦ エリソルビン酸	0.1
⑧ タンニン酸(局方)	0.5
⑨ クエン酸ナトリウム	0.12
⑩ 精製水	55.26

##### (2) 製造法

上記成分①~⑤を均一に混合溶解後、成分⑥~⑩を均一に混合溶解したものを加え均一に混合して本発明のヘアトリートメントシャンプーを得た。

得られた本発明のヘアトリートメントシャンプーはプロピレン容器に充填し、40°Cで60日間保存した場合でも $4E = 1.82$ で感覚的な色相変化は実質的になく安定であった。

	(部)
① 第二リン酸カルシウム二水化物	4 5.0
② カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5
③ カラギーナン	0.5
④ グリセリン	1 0.0
⑤ ソルビトール	1 0.0
⑥ ラウリル硫酸ナトリウム	1.5
⑦ サッカリンナトリウム	0.2
⑧ 地検タンニン	0.5
⑨ 銅クロロフィリンナトリウム	0.01
⑩ レーアスコルビン酸ナトリウム	0.5
⑪ 精製水	31.2

##### (2) 製造法

上記成分①~⑦および⑪の一部を均一に混合分散する。ついで、成分⑪の残部に成分⑧~⑩を均一に溶解したものを加え均一に混合して本発明の練歯磨剤を得た。

得られた本発明の練歯磨は樹脂チューブに充填し40°Cで60日間保存した場合でも感覚的な色相変化が実質的になく、良好な安定性を有していた。

#### 実施例6(アフターシェーブローション)

##### (1) 処方

	(部)
① エタノール	6 5
② グライニン	0.2
③ 銅クロロフィリンナトリウム	0.002
④ エリソルビン酸ナトリウム	0.2
⑤ ジブチルヒドロキシトルエン	1.0
⑥ 香料	0.05
⑦ 精製水	8 2.8

##### (2) 製造法

上記成分①~③、⑥および⑦の一部を均一に混合溶解後、成分④、⑤および⑦の残部を均一に混合溶解したものを加え、均一に混合して-5°Cでろ過後本発明のアフターシェーブローションを得た。

得られた本発明のアフターシェーブローションはガラス容器に充填し45°Cにて32日間保存した場合でも $4E = 1.20$ で感覚的な色相変化は実質的になく安定であった。

さらに、男性専門検査員5名がかみそりを用い

手続補正書(自発)

昭和62年6月30日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

昭和61年特許願第292182号

## 2. 発明の名称

ポリフェノールの変色防止方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都墨田区墨田五丁目17番4号

名称 (095) 錦紡株式会社

代表者 岡本 進



## 連絡先

〒534 大阪市都島区友禪町1丁目5番90号

錦紡株式会社特許部

電話 (06)921-1251

## 4. 補正により増加する発明の数 なし

## 5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



## 6. 補正の内容

- (1) 明細書、第11頁第16行に記載の「10m」を、「10mm」に補正する。
- (2) 明細書、第13頁第17行に記載の「*Diospyros Kaki Thunb*」を「*Diospyros Lotus L.*」に補正する。
- (3) 明細書、第19頁第10行に記載の「79.4.8」を「99.4.8」に補正する。
- (4) 明細書、第20頁最下行に記載の「99.79」を「99.78」に補正する。